

アセチレンとその誘導體に關する研究 (第8報)

氣相法によるアセチレンよりアセタルデハイドの 合成に關する研究 (その3)

Studies on Acetylene and its Derivatives. VIII

Studies on the Synthesis of Acetaldehyde
from Acetylene by the Vapour Phase Method. (3)

國 近 三 吾

Sango Kunichika

前報で本題の觸媒としてクロム酸カドミウム-酸性白土が優秀であることを報告したが、本報では、このクロム酸カドミウムの成分組成及びその熱處理による變化について研究した結果と併せてこの觸媒の特異性について考察を加えた。

(I) クロム酸カドミウムの分析と熱處理

前報の調製法で造つた黃色結晶を分析した結果、その成分組成は $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることがわかつた。これを 350° に3時間加熱し黑變した物質は CdCrO_4 であり、 600° 以上では CdO , Cr_2O_3 と酸素に分解することを化學分析で確め、又 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解の模様を熱天秤を用いてしらべてみると、 $200^\circ \sim 300^\circ$ の間の第1次の分解で結晶水を失い、その後 520° 附近までは CdCrO_4 のままで存在し、 $520^\circ \sim 700^\circ$ の間に第2次の分解が起り、 CdO と Cr_2O_3 になることを認めた。更に加熱しない $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び 350° , 700° にそれぞれ3時間熱處理したもののX線廻折寫眞像を比較してみると、未處理のものは、鮮明な結晶構造をもっているが、 350° に熱處理したものは、非晶質型であり、 700° に熱處理したものは、未處理の原試料よりも更に微細な結晶構造をもっていることを確めた。

次に、熱天秤を用いて、各種の擔體について、それらに吸着されている水の脱着する模様をしらべてみると、酸性白土が水の吸着量が最大であり、しかもその水は所謂 zeolitic water で高温になつてもなほよく水を保有している能力に最も勝つていることを認めた。これがこの反應の擔體として、酸性白土が最も好適であることの一因と思う。

(II) この觸媒の特異性

(イ) $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -酸性白土觸媒を反應に使うに先だつて、 400° で5時間熱處理したものの、(ロ) $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (ハ) CdO , (=) Cr_2O_3 をそれぞれ擔體なしで、(ホ) CdO -酸性白土、(ヘ) Cr_2O_3 -酸性白土觸媒を用いてこの合成實驗を行つてみると、(イ)は熱處理しない觸媒と比較して、反應率は $\frac{1}{2}$ 以下であり、(ロ), (ハ)のようにカドミウム鹽でも擔體が

なくては反應は著しく低劣である。(ニ)、(ヘ)の Cr_2O_3 觸媒は殆ど接觸能がない。

$\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 觸媒の活性度が最も著しい温度範圍が 300° 前後であり、この温度が恰かも $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水が離脱する温度と一致していることから、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が脱水された直後のものは結晶格子間に隙間があり、多孔性であるため、ここにアセチレンが吸着活性化されるものと思われ、一方水は高温でもよく徐々に吸着水を失う酸性白土の zeolitic 型の水によつて、この反應が進行すると共に、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は高温の水蒸氣があれば、よくそのまゝの状態が存在し得る實驗事實から考えて、この觸媒の活性もよく永續し得るものと解せられる。然し實際には漸次活性が低減するのは、實驗中水蒸氣のない状態で加熱することもあり又局部的には $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が CdCrO_4 への分解が起り、更に CdO に分解し、これが反應管中で分解ガス CO , H_2 などで Cd に還元されることもあり、又アセチレンが分解して炭素が觸媒表面を覆い、更に又二次的生成物が表面に付着することなどのために活性が低下するものと考え、そこで水蒸氣と空氣を通す復活操作を行えば、觸媒表面は清淨され、 Cd は CdO に酸化され、この CdO もかなりの接觸能をもっているから、大體復活の目的が達せられるのである。

(昭和 24 年 2 月 15 日 受理)

芳香族 スチビン酸の研究

フェニルスチビン酸の構造

Study on Aromatic Stibinic Acids

The Formula of Phenylstibinic Acid

中井利三郎・豊田龍之助・友野 元

Risaburo Nakai, Ryonosuke Toyoda and Hajime Tomono

芳香族スチビン酸は一般に無定形の狀態に得られコロイド性を示す。その構造式は通常 $\text{R-SbO}_3\text{H}_2$ で示されるが H. Schmidt¹⁾ はフェニルスチビン酸の遊離のものに對して三分子重合せる構造式を與へたが、一鹽基性酸と見做せるに拘らずその構造には OH 基 2 個を存せしめているのは理解し難いので、我々はフェニルスチビン酸の中和及び氷醋酸に對する舉動を検した。

フェニルスチビン酸

アニリンをジアゾ化してこれにアンチモン酸ソーダを作用して得られるフェニルスチビン酸を濃鹽酸に溶解、更に鹽化アンチモンを加えてフェニルペンタクロルスチビン酸アンチモン醋